

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-354156

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A
			Z
4/02		4/02	C
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-157759	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22) 出願日	平成10年(1998) 6 月 5 日	(72) 発明者	阪口 妙子 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	砂川 拓也 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	藤本 洋行 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 安富 耕二 (外 1 名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 特定の組成を有する正極を用いた非水系電解液二次電池において、溶媒の分解に起因する電解液の劣化を抑制し、サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (MはMn、B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Fe、Cu、Zn及びGaから選択される元素、且つ $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b + c \leq 0.5$) で表わされる正極を用いた非水系電解液二次電池において、溶質が、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ または $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (ここで $n=1 \sim 5$ 、 $m=1 \sim 5$ 、但し n と m は同時に1ではない) から選ばれた電解質塩であり、且つ溶媒には、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物を含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ {Mはマンガン (Mn)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) 及びガリウム (Ga) からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ } で表される正極と、リチウム金属又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を主材とする負極と、これら両電極を隔離するセパレーターと、溶媒及び溶質とからなる非水系電解液を備えてなる非水系電解液二次電池において、前記溶質が、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ または $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (ここで $n=1\sim 5$ 、 $m=1\sim 5$ 、但し n と m は同時に1ではない) から選ばれた少なくとも一種の電解質塩であり、且つ前記溶媒が、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物を含有していることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項2】 前記複素環化合物が、前記非水系電解液に対して0.01~3.0mol/l含有されることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項3】 前記電解質塩が、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ のいずれかである請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 前記非水系電解液が、前記電解質塩を0.5~2.0mol/l含有することを特徴とする請求項1記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解液二次電池に係わり、特にサイクル特性の向上を目的とした非水系電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水系電解液二次電池の電解液溶媒として、プロピレンカーボネート等を使用した場合、溶媒分子の分解に起因して、電解液の安定性及びサイクル特性が著しく低下するという欠点があった。この点を改良するために、芳香族カーボネートの添加 (特開平8-273700号公報参照) により、電解液の安定性の向上を図ることが提案されている。

【0003】 しかしながら、本発明者らが検討した結果、芳香族カーボネートを含有させた場合であっても、正極として組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (MはMn、B、Mg、Al、Ca、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Gaの中から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を使用すると、高容量であるものの、十分なサイクル特性が得られないとい

う問題があることがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、上述の問題を解決すべくなされたものであって、従来の非水系電解液二次電池に比べ、サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する為の本発明に係わる非水系電解液二次電池 (以下、「本発明電池」と称する。) は、組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ {Mはマンガン (Mn)、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) 及びガリウム (Ga) からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ } で表される正極と、リチウム金属又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を主材とする負極と、これら両電極を隔離するセパレーターと、溶媒及び溶質とからなる非水系電解液を備えてなる非水系電解液二次電池において、前記溶質が、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ または $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (ここで $n=1\sim 5$ 、 $m=1\sim 5$ 、但し n と m は同時に1ではない) から選ばれた少なくとも一種の電解質塩であり、且つ前記溶媒が、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物を含有していることを特徴とする。係る構成により、従来の非水系電解液二次電池において問題となっていた、充放電サイクル時に起こる放電容量の低下が抑制されるのである。

【0006】 言い換えれば、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物を非水系電解液に添加し、電解液のイオン導電率を向上させるとともに、安定且つ良質な被膜を負極の表面に形成させることにより、負極と溶媒分子の接触を断ち、非水系電解液の劣化を防止している。そして、充放電時に起こる電解液の分解反応を抑制し、充放電における可逆性を向上させるものである。

【0007】 更に、本発明電池は、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ ($n=1\sim 5$ 、 $m=1\sim 5$ 、但し n と m は同時に1ではない) で示される電解質塩を、非水系電解液に添加、使用し、安定な陰イオンに起因する良質な被膜を正極の表面に形成させている。このようにして、正極からの電荷移行及び正極から電解液へのリチウムイオンの拡散をスムーズに行い、正極の結晶構造の劣化を防止する。

【0008】 本発明に使用される、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物の具体例としては、1,3-プロパンスルトン (環構成成分として酸素、硫黄を含む5員複素環化合物)、スルホラン (環構成成分として酸素、硫黄を含

む5員複素環化合物)、ブタジエンスルホン(環構成成分として酸素、硫黄を含む5員複素環化合物)、ビニレンカーボネート(環構成成分として酸素を含む5員複素環化合物)、イソキサゾール(環構成成分として酸素、窒素を含む5員複素環化合物)、N-メチルモルホリン(環構成成分として酸素、窒素を含む6員複素環化合物)、N-メチル-2-ピロリドン(環構成成分として酸素、窒素を含む5員複素環化合物)などが挙げられる。

【0009】この複素環化合物の、非水系電解液への添加量は、少量でもその効果を発揮するが、特に0.01~3.0mol/lの範囲が好ましい。

【0010】本発明は、非水系電解液の添加剤の改良に関する。それゆえ、添加剤以外の他の電池材料については、非水系電解質電池用として従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

【0011】例えば、非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(EMC)などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

【0012】なかでも、本発明で規定する添加剤との相性が良く、サイクル特性を向上させる上で特に好ましい溶媒は、一種又は二種以上の環状炭酸エステルと一種又は二種以上の鎖状炭酸エステルとの体積比1:4~4:1の混合溶媒である。

【0013】尚、負極材料としては、金属リチウムや、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金や、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料や、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】《実験1》この実験1では、複合酸化物(正極材料)の組成比と、充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0016】【正極の作製】正極の出発原料としての水酸化リチウム(LiOH)、水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)、水酸化コバルト(Co(OH)_2)及び二酸化マンガ

ン(MnO_2)とを、下記の表1に示した各種モル比となるように乳鉢にて混合する。この混合物を酸素雰囲気下で750℃で20時間熱処理後、粉碎し、複合酸化物を得た。この複合酸化物を正極活物質とし、この正極活物質の粉末90重量部と、人造黒鉛粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液とを混合してスラリーを調整した。このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

【0017】【負極の作製】天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合しスラリーを調整した。このスラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

【0018】【非水系電解液の調製】エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2$)を1.0mol/l溶かした溶液に、更に特定の複素環化合物として、ビニレンカーボネートを非水系電解液に対して1.5mol/lとなるように添加混合して非水系電解液を調製した。

【0019】【電池の作製】上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解液二次電池(電池寸法:直径14mm、高さ50mm)を作製した。尚、いずれの電池も、セパレータとしてポリプロピレン製の多孔膜を用いた。

【0020】ここで準備した電池は、組成式 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (MはMn、B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Gaの中から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b + c \leq 0.5$)で表される正極を用いた本発明電池A1~A9の9種類と、この組成範囲には含まれない比較電池V1~V7の7種類の、合計16種類の電池を準備した。

【0021】そして、これらの電池を用い、充放電サイクル試験を行った。この実験条件は各電池を、それぞれ室温(25℃)にて、200mAで4.2Vまで定電流充電した後、200mAで2.75Vまで定電流放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を繰り返して行い、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求めた。その結果を、表1に併せて示す。

【0022】

【表1】

電池	複合酸化物中の各元素のモル比				サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	
電池 A 1	1.00	0.98	0.01	0.01	3 2 8
電池 A 2	1.00	0.79	0.01	0.20	3 3 5
電池 A 3	1.00	0.59	0.01	0.40	3 4 3
電池 A 4	1.00	0.50	0.10	0.40	3 3 2
電池 A 5	1.00	0.79	0.20	0.01	3 3 3
電池 A 6	1.00	0.60	0.20	0.20	3 3 2
電池 A 7	1.00	0.50	0.20	0.30	3 3 0
電池 A 8	1.00	0.59	0.40	0.01	3 2 8
電池 A 9	1.00	0.50	0.40	0.10	3 3 4
電池 V 1	1.00	0.50	0.45	0.05	1 6 2
電池 V 2	1.00	0.50	0.05	0.45	1 6 0
電池 V 3	1.00	0.45	0.15	0.40	1 6 3
電池 V 4	1.00	0.45	0.40	0.15	1 6 5
電池 V 5	1.00	0.90	0.00	0.10	1 0 6
電池 V 6	1.00	0.90	0.10	0.00	1 1 3
電池 V 7	1.00	1.00	0.00	0.00	6 0

【0023】表1より、本発明電池A1～A9と比較電池V1～V7の比較から、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$, $0.02 \leq b + c \leq 0.5$) の組成式で表される複合酸化物は、優れたサイクル特性を示すことがわかる。

【0024】この実験1では、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物としてピニレンカーボネートを用いた場合について例示しているが、ピニレンカーボネート以外の、1,3-プロパンスルトン、スルホラン、プタジエンスルトン、イソキサゾール、N-メチルモルホリン、N-メチル-2-ピロリドンを用いた場合であっても、サイクル数増加の傾向が伺える。

【0025】《実験2》次に、この実験2では、正極材料である複合酸化物の出発原料と、電池の充放電サイク

ル特性の関係を調べた。

【0026】出発原料として、水酸化リチウム (LiOH)、水酸化ニッケル (Ni(OH)_2)、水酸化コバルト (Co(OH)_2) 及び更に下記の表2に示した原料を、各元素のモル比が $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{M}$ (Li 、 Ni 、 Co 、前記以外の元素) $= 1 : 0.6 : 0.3 : 0.1$ になるように乳鉢にて混合した。その後、この混合物を酸素雰囲気下で 750°C で20時間熱処理後、粉碎し、複合酸化物を得た。

【0027】このようにして得た複合酸化物を正極活物質として用いたこと以外は上記実験1の電池A1と同様にして、電池B1～B12を作製した。そして、各電池について、上記実験1と同様にしてサイクル試験を行った。この結果を、表2に示す。

【0028】

【表2】

電池	LiOH、Ni(OH) ₂ 、Co(OH) ₂ 以外の出発原料	サイクル数 (回)
電池 B 1	H ₃ BO ₃	3 3 3
電池 B 2	Mg(OH) ₂	3 3 1
電池 B 3	Al(OH) ₃	3 4 5
電池 B 4	SiO	3 1 0
電池 B 5	Ca(OH) ₂	3 2 8
電池 B 6	Ti(OH) ₄	3 3 3
電池 B 7	V ₂ O ₅	3 3 4
電池 B 8	FeOOH	3 4 2
電池 B 9	Cu(OH) ₂	3 3 1
電池 B 10	ZnO	3 3 3
電池 B 11	Ga ₂ O ₃	3 3 2
電池 B 12	MnO ₂	3 3 6

【0029】この表2に示すように、電池B1～B12のサイクル特性の結果から、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (Mは、B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Ga、Mnの中から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、 $0.02 \leq b + c \leq 0.5$) の組成式で表される複合酸化物は、優れたサイクル特性を示すことがわかる。

【0030】この実験2において、特定の複素環化合物としてピニレンカーボネートを用いているが、ピニレンカーボネート以外の、1,3-プロパンスルトン、スルホラン、プタジエンスルトン、イソキサゾール、N-メチルモルホリン、N-メチル-2-ピロリドンを用いた場合であっても、上記組成式で表される複合酸化物では、同様にサイクル数増加の傾向が伺える。

【0031】《実験3》この実験3では、電解質塩の種類と、サイクル特性の関係を調べた。

【0032】先ず、出発原料としてのLiOH、Ni(OH)₂、C

o(OH)₂及びMnO₂を、各元素のモル比がLi : Ni : Co : Mn (=1 : 0.6 : 0.3 : 0.1)になるように乳鉢にて混合した後、酸素雰囲気下で750℃で20時間熱処理後、粉碎し、複合酸化物を得た。

【0033】また、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、表3に示す種々の電解質塩を1.0mol/l溶かした溶液に、複素環化合物としてピニレンカーボネートを非水電解液に対して1.5mol/lとなるように添加混合して非水系電解液を調製した。

【0034】このようにして得た複合酸化物及び非水電解液を用いたこと以外は実験1と同様にして、本発明電池C1～C6、比較電池W1～W6を作製した。

【0035】次に上記のようにして作製した各電池について、上記実験1と同様にサイクル試験を行った。その結果を、表3に示す。

【0036】

【表3】

電池	電解質塩	サイクル数(回)
電池C 1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	3 3 5
電池C 2	$\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$	3 2 2
電池C 3	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	3 3 1
電池C 4	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	3 2 0
電池C 5	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$	3 2 4
電池C 6	$\text{LiC}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3$	3 2 9
電池W 1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	2 8 7
電池W 2	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	2 9 4
電池W 3	LiPF_6	2 2 6
電池W 4	LiBF_4	2 0 4
電池W 5	LiClO_4	2 1 6
電池W 6	無添加	1 9 7

【0037】表3に示すように、電池C 1、電池C 2のサイクル特性が特に良い。この事実から、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を使用することが好ましいことがわかる。

【0038】また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ を添加した比較電池W 1、W 2は、本発明電池C 1～C 6に比べて、サイクル特性に劣る傾向がみられた。尚、これらは、溶質の組成式 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ または $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ において、 $n=1$ 、 $m=1$ の場合のものである。これは、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ または $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ が、正極の集電体であるアルミニウム箔を溶解し、電極の劣化を加速するためと考えられる。

【0039】《実験4》この実験4では、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物の種類とサイクル特性の関係を調べた。

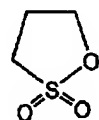
【0040】尚、以下の実験用電池では、正極材料として上記実験4で作製したのと同様の複合酸化物を用いている。また、非水系電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ を 1.0mol/l 溶かした溶液に、種々の複素環化合物を非水電解液に対して 1.5mol/l となるように添加混合して調製した。

【0041】このようにして得た複合酸化物及び非水電解液を用いたこと以外は実験1と同様にして、本発明電池D 1～D 7を作製した。

【0042】尚、本発明電池D 1で使用した複素環化合物である1,3-プロパンスルトンの構造式を、次の化1に示す。

【0043】

【化1】

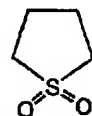


1,3-プロパンスルトン

【0044】また、本発明電池D 2で使用した複素環化合物であるスルホランの構造式を、次の化2に示す。

【0045】

【化2】

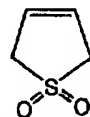


スルホラン

【0046】本発明電池D 3で使用した複素環化合物であるブタジエンスルホンの構造式を、次の化3に示す。

【0047】

【化3】

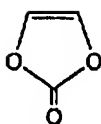


ブタジエンスルホン

【0048】また、本発明電池D 4で使用した複素環化合物であるビニレンカーボネートの構造式を、次の化4に示す。

【0049】

【化4】



ビニレンカーボネート

【0050】本発明電池D5で使用した複素環化合物であるイソキサゾールの構造式を、次の化5に示す。

【0051】

【化5】

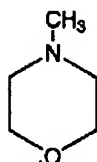


イソキサゾール

【0052】本発明電池D6で使用した複素環化合物であるN-メチルモルホリンの構造式を、次の化6に示す。

【0053】

【化6】

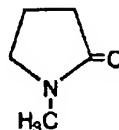


N-メチルモルホリン

【0054】そして、本発明電池D7で使用した複素環化合物であるN-メチル-2-ピロリドンの構造式を、次の化7に示す。

【0055】

【化7】



N-メチル-2-ピロリドン

【0056】また、複素環化合物を添加しない以外は、上記電池D1と同様にして、比較電池Xを準備した。

【0057】そして各電池について、実験1と同様にサイクル試験を行った。その結果を、表4に示す。尚、表4には電池C1の結果も、表3より転記して示してある。

【0058】

【表4】

電池	複素環化合物	サイクル数(回)
電池D1	1,3-プロパンスルトン	310
電池D2	スルホラン	312
電池D3	ブタジエンスルホン	332
電池D4 (C1)	ビニレンカーボネート	335
電池D5	イソキサゾール	330
電池D6	N-メチルモルホリン	318
電池D7	N-メチル-2-ピロリドン	315
電池X	無添加	204

【0059】表4に示すように、本発明電池D1～D7は、比較電池Xに比べてサイクル特性に優れていることがわかる。これは、環構成成分として酸素、硫黄、窒素のうち少なくとも1つを含む5員または6員複素環化合物が、安定且つ良質な被膜を負極の表面に形成することにより、負極と溶媒分子の接触を断ち、これが充放電時に起こる電解液の分解反応を抑制し、充放電における可逆性が向上するためと考えられる。

【0060】また特に、環構造に不飽和結合を有する複素環化合物を用いた電池D3～D5のサイクル特性が良好であり、これは、化合物内に含まれる不飽和結合が皮膜形成反応を促進するためであると考えられる。

【0061】この実験4では、正極材料として、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ を用いた場合について例示している

が、 $\text{Li}_{1-a}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$, $0.02 \leq b+c \leq 0.5$, Mは、B、Mg、Al、Si、Ca、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Gaの中から選択される少なくとも1種の元素である)の組成式で表される、他の組成比の正極材料を用いた場合であっても、サイクル数増加の傾向が認められた。

【0062】《実験5》この実験5では、上述した特定複素環化合物の、非水系電解液への好適な添加量を調べた。

【0063】まず、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ を1.5mol/l溶かした溶液を準備する。これに対して、複素環化合物としてビニレンカーボネートを、表5に示す濃度となるように添加混合して、非水系電解液を

調製した。

【0064】このようにして得た非水電解液を用いたこと以外は電池A1と同様にして、本発明電池E1～E7、及びビニレンカーボネート無添加の比較電池Yを作製した。

【0065】次に上記のようにして作製した各電池につ

いて、上記実験1と同様にサイクル試験を行った。その結果を、表5に示す。尚、表5には電池C1の結果も、表3より転記して示してある。

【0066】

【表5】

電池	ビニレンカーボネート 添加量(mol/l)	サイクル数 (回)
電池E1	0.001	312
電池E2	0.01	324
電池E3	0.1	329
電池E4(C1)	1.5	335
電池E5	3.0	324
電池E6	4.0	318
電池E7	5.0	312
比較電池Y	無添加	175

【0067】表5に示すように、電池E2～電池E5のサイクル特性が特に良い。この事実から、ビニレンカーボネートを非水系電解液に対して、0.01～3.0mol/lとなるように添加混合して使用することが好ましいことが分かる。ここで、ビニレンカーボネートを3.0mol/lよりも多く添加すると、サイクル特性の低下がみられるが、これは、余剰のビニレンカーボネートが正極上で分解し、電極反応を妨げるためと考えられる。

【0068】尚、ビニレンカーボネート以外の複素環化合物を使用する場合も、添加量が0.01～3.0mol/lとなるように使用することが好ましいことを別途確認した。

【0069】《実験6》この実験6では、電解質塩の非水系電解液への好適な添加量を調べた。

【0070】先ず、エチレンカーボネートとジメチルカ

ーボネートの等体積混合溶媒に、複素環化合物としてビニレンカーボネートを1.0mol/l溶かした溶液を準備する。この溶液に対して、電解質塩であるLiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)を、表6に示す各濃度となるように添加混合して、非水系電解液を調製した。

【0071】このようにして得た非水系電解液を用いたこと以外は上記電池A1と同様にして、本発明電池F1～F8を作製した。

【0072】上記各電池について、実験1と同様にサイクル試験を行った。この結果を、表6に示す。尚、表6には、本発明電池F4であるC1と、比較電池W6の結果も、表3より転記して示してある。

【0073】

【表6】

電池	LiN(CF ₃ SO ₂)(C ₄ F ₉ SO ₂) 添加量(mol/l)	サイクル数 (回)
電池F1	0.001	309
電池F2	0.01	312
電池F3	0.5	320
電池F4(C1)	0.1	329
電池F5	1.0	335
電池F6	2.0	320
電池F7	3.0	313
電池F8	4.0	305
比較電池W6	無添加	197

【0074】表6に示すように、本発明電池の中でも電池F3～電池F6のサイクル特性が特に良い。この事実から、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)を非水系電解液に対して、0.5～2.0mol/lとなるように添加混合して使用することが好ましいことが分かる。

【0075】尚、LiN(C₂F₅SO₂)₂を電解質として使用する場合も、添加量が0.5～2.0mol/lとなるように使用することが好ましいことを別途確認した。

【0076】

【発明の効果】以上詳述したとおり、特定の添加剤及び

特定の電解質塩を含有する非水系電解液を使用することにより、電解液のイオン導電率が向上するとともに、非水系電解液中の溶媒の分解に起因して起こる非水系電解

液の劣化が抑制され、サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池が提供できるものであり、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 浩志
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 11-354156

Technical Indication Section

Int. Cl. ⁶ :	H 01 M	10/40 4/02 4/58
	H 01 M	10/40 4/02 4/58
Identification Code:	A Z C	
Sequence Nos. for Office Use:	FI	
Filing No.:	Hei 10-157759	
Filing Date:	June 5, 1998	
Publication Date:	December 24, 1999	
No. of Claims:	4 OL (Total of 9 pages in the Document)	
Examination Request:	Not filed	

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY BATTERY

[*Hisuikai denkaieki nijiden'chi*]

Inventor(s):

Taeko Sakaguchi
c/o Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

Hiroyuki Fujimoto
c/o Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

Takuya Sunagawa
c/o Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

Hiroshi Watanabe
c/o Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

Toshiyuki Noma
c/o Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

Kohji Nishio
c/o Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

Applicant(s):

000001889
Sanyo Corp.
2-5-5 Keihan Hondori
Moriguchi-shi, Osaka-fu

[There are no amendments to this patent.]

[Translator's note: The format of the document supplied by the requester has been changed from the original Japanese Patent Application submitted by the applicant to accommodate machine translation.]

Specification

(54) [Title of the Invention]

Nonaqueous electrolytic solution secondary battery

(57) [Abstract]

[Purpose] A nonaqueous electrolyte solution secondary battery that utilizes a positive electrode with a specific composition, wherein deterioration in the electrolyte solution based on decomposition of the solvent is controlled and the cycle characteristic is improved.

[Means of solution] A nonaqueous electrolyte solution secondary battery that utilizes a positive electrode shown in $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (Wherein, M is an element selected from among the group consisting of Mn, B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Fe, Cu, Zn and Ga, and at the same time, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$), the solute is a electrolyte salt selected from either of $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ or $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (Wherein, $n=1$ to 5 , $m=1$ to 5 , but n and m cannot both be 1 at the same time), and furthermore, a 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one among oxygen, sulfur, or nitrogen as a component of the ring structure is included in the solvent.

[Claims of the invention]

[Claim 1] In a nonaqueous electrolyte solution secondary battery having a positive electrode shown in $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ {(Wherein, M is at least one type of element selected among the group of manganese (Mn), boron (B), magnesium (Mg), aluminum (Al), silicon (Si), calcium (Ca), titanium (Ti), vanadium (V), iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn) and gallium (Ga), and at the same time, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$)}, a negative electrode made of a lithium metal or a material mainly comprising one that is capable of storing and releasing lithium, a separator that isolates the above-mentioned two electrodes, and a nonaqueous electrolyte solution comprising a solvent and a solute, which nonaqueous electrolyte solution

secondary battery is characterized by the fact that the aforementioned solute is a electrolyte salt selected from either of $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ or $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (Wherein, $n=1$ to 5 , $m=1$ to 5 , but n and m cannot 1 at the same time), and furthermore, the above-mentioned solvent includes a 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one among oxygen, sulfur, or nitrogen as a component of the ring structure.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte solution secondary battery described in claim 1, in which 0.01 to 3.0 moles/l of the aforementioned heterocyclic compound is included for the aforementioned nonaqueous electrolyte solution.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte solution secondary battery described in claim 1 in which the aforementioned electrolyte salt is $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ or $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$.

[Claim 4] The nonaqueous electrolyte solution secondary battery described in claim 1, in which the aforementioned nonaqueous electrolyte solution includes 0.5 to 2.0 moles/l of the aforementioned electrolyte salt.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Field of industrial application] The present invention pertains to a nonaqueous electrolyte solution secondary battery, and the invention further pertains to an improvement in the nonaqueous electrolyte solution in order to improve cycle characteristics.

[0002]

[Prior art] When propylene carbonate, etc. are used as an electrolyte solution solvent of nonaqueous electrolyte solution secondary battery, stability and cycle characteristics of the electrolyte solution are sharply reduced due to decomposition of the solvent molecules. In order to improve the above-mentioned problems, an aromatic carbonate is added (see Japanese Kokai [Unexamined] Patent Application No. Hei 8-2737 -- for reference) for an improvement in stability of the electrolyte solution.

[0003] However, according to the study performed by the present inventors, a high capacity can be achieved but an adequate cycle characteristic cannot be achieved when a lithium transition metal composite oxide shown in the following general formula $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (Wherein, M is at least one element selected from the group consisting of Mn, B, Mg, Al, Ca, Ti, V, Fe, Cu, Zn and Ga, and at the same time, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$) is used as a positive electrode even when an aromatic carbonate is included.

[0004]

[Problems to be solved by the invention] Based on the above background, the purpose of the present invention is to eliminate the above-mentioned existing problems, and to produce a nonaqueous electrolyte solution secondary battery with a superior cycle characteristic compared to nonaqueous electrolyte solution secondary batteries of the prior art.

[0005]

[Means to solve the problem] In order to achieve the above-mentioned purpose, the present invention is a nonaqueous electrolyte solution secondary battery characterized by the fact that the

solute is a electrolyte salt selected from either of $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ or $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (Wherein, $n=1$ to 5 , $m=1$ to 5 , but n and m are not 1 at the same time), and furthermore, the above-mentioned solvent includes a 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one of oxygen, sulfur, or nitrogen as a component of the ring structure in a nonaqueous electrolyte solution secondary battery having a positive electrode of $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ {(Wherein, M is at least one element selected from the group consisting of manganese (Mn), boron (B), magnesium (Mg), aluminum (Al), silicon (Si), calcium (Ca), titanium (Ti), vanadium (V), iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn) and gallium (Ga), and at the same time, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$ }, a negative electrode made of a lithium metal or a material mainly comprising a material capable of storing and releasing lithium, a separator that isolates the above-mentioned two electrodes, and a nonaqueous electrolyte solution comprised of a solvent and a solute. Based on the above-mentioned structure, reduction in the charge capacity at the time of the charge-discharge cycle of the nonaqueous electrolyte solution secondary batteries of the prior art can be controlled.

[0006] In other words, a 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one oxygen, sulfur, or nitrogen as a ring structural component is added to a nonaqueous electrolyte solution secondary battery to increase the ion conductivity, and at the same time, a stable and high-quality film is formed on the surface of the negative electrode to prevent contact between the negative electrode and solvent molecules, and deterioration in the nonaqueous electrolyte solution is prevented. Furthermore, decomposition reaction of the electrolyte solution that take place at the time of charge-discharge and reversibility at the time of charge-discharge is increased.

[0007] Furthermore, in the battery of the present invention, an electrolyte salt shown in $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ or $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (Wherein, $n=1$ to 5 , $m=1$ to 5 , but n and m cannot both be 1 at the same time) is added to the nonaqueous electrolyte solution and used so as to form a high-quality film based on a stable anion on the surface of the positive

electrode. In this manner, charge transfer from the positive electrode and diffusion of lithium ion from the positive electrode to lithium ion in solution is smoothly accomplished, and deterioration in the crystalline structure of the positive electrode is prevented.

[0008] For specific examples of the 5-member or 6-member heterocyclic compounds containing at least one oxygen, sulfur, or nitrogen as a structural component of the ring used in the present invention, 1,3-propane sultone (5-member heterocyclic compound containing oxygen and sulfur as ring structural components), sulfolane (5-member heterocyclic compound containing oxygen and sulfur as ring structural components), butadiene sulfone (5-member heterocyclic compound containing oxygen and sulfur as ring structural components), isoxazole (5-member heterocyclic compound containing oxygen and nitrogen as ring structural components), N-methyl morpholine (6-member heterocyclic compound containing oxygen and nitrogen as ring structural components), N-methyl-2-pyrrolidone (5-member heterocyclic compound containing oxygen and nitrogen as ring structural components), etc. can be mentioned.

[0009] The target effect can be achieved when a small amount of the above-mentioned heterocyclic compound is added to the nonaqueous electrolyte solution, and an amount in the range of 0.01 to 3.0 moles/l is further desirable.

[0010] The present invention pertains to an improvement in the additive for the nonaqueous electrolyte solution. Thus, conventional materials commonly used for nonaqueous electrolyte solution secondary battery can be used without any restrictions in the present invention as well.

[0011] For examples of the solvent used for the nonaqueous electrolyte solution, organic solvents such as ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), and butylene carbonate (BC), mixed solvents of the above-mentioned organic solvents with a low-boiling point solvents such as dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), and methyl ethyl carbonate (EMC) can be mentioned.

[0012] An especially desirable solvent having good affinity with the additive specified in the present invention and having good cycle characteristics is a mixed solvent of one or more of the

cyclization carbonates and one or more linear carbonates with a volume ratio of 1:4 to 4:1.

[0013] Furthermore, for a negative electrode, metal lithium, lithium alloys such as lithium-aluminum alloy, lithium-lead alloy, and lithium tin alloy, graphite, coke, carbonate materials such as sintered materials, and metal oxides having a lower potential than those of positive electrode active materials such as SnO_2 , SnO , TiO_2 and Nb_2O_3 .

[0014]

[Embodiment of the invention] In the following, the present invention is explained in further detail with working examples, but the present invention is not limited to the working examples shown below, and furthermore, modifications within the range of the invention are possible.

[0015] <Test 1> In Test 1 shown below, the relationship between the composition ratio of the complex oxide (positive material) and charge-discharge cycle characteristics was evaluated.

[0016] [Production of positive electrode] Mixing was performed for lithium hydroxide (LiOH), nickel hydroxide (Ni(OH)_2), cobalt hydroxide (Co(OH)_2) and manganese dioxide (MnO_2) in a mortar at the molar ratio shown in Table I below to give the starting raw material for the positive electrode. A heat-treatment was performed for the above mixture for 20 hours at a temperature of 750°C , and pulverization was further performed to produce a composite oxide. The composite oxide produced above was used as the positive electrode active material, and mixing was performed for 90 parts by weight of the powder of the above-mentioned positive electrode, 5 parts by weight of synthetic graphite powder, and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution of 5 parts by weight of polyvinylidene fluoride to produce a slurry. The above slurry was coated onto both surfaces of an aluminum foil by the doctor blade method to form an active material layer and vacuum drying was further performed for 2 hours at a temperature of 150°C to produce a positive electrode.

[0017] [Production of negative electrode] Mixing was performed for 95 parts by weight of natural graphite and an NMP solution of 5 parts by weight polyvinylidene fluoride to produce a slurry. The above-mentioned slurry was coated onto both surfaces of a copper foil by a doctor

blade method to form a carbon layer and vacuum drying was further performed for 2 hours at a temperature of 150°C to produce a negative electrode.

[0018] [Production of nonaqueous electrolyte solution] 1.0 moles/l of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ was dissolved in a equal volume of a solution of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, then, vinylene carbonate was further added to the resulting solution as a specific heterocyclic compound so as to form 1.5 moles/l for the nonaqueous electrolyte solution and mixing was performed to produce a nonaqueous electrolyte solution.

[0019] [Production of battery] With the above-mentioned positive electrode, negative electrode and nonaqueous electrolyte solution produced, production of a nonaqueous electrolyte solution secondary battery (battery size: diameter of 14 mm, height of 50 mm) of AA size was carried out.

In this case, a porous film made of polypropylene was used as a separator in each battery.

[0020] In this case, 9 types of batteries of A1 to A9 of the present invention where a positive electrode of general formula $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (Wherein, M is at least one element selected from the group consisting of Mn, B, Mg, Al, Ca, Ti, V, Fe, Cu, Zn and Ga, and at the same time, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$) and 7 types of batteries of V1 to V7 for comparison having compositions outside the range of the above-mentioned composition, a total of 16 different batteries were prepared.

[0021] Furthermore, charge-discharge cycle testing was performed for the above-mentioned batteries. In the charge-discharge cycle test, 1 cycle consists of charging each battery at room temperature (25°C) under 200 mA at a constant current, then, discharging under 200 mA at a constant current to 4.2 V, and the cycle was repeatedly performed, and the number of cycles until the discharge capacity is 90% or below of the initial discharge capacity was obtained. And the results obtained are shown in Table I below.

[0022]

[Table I]

Battery	Molar ratio of each element in composite oxide				Number of Cycles (number)
	Li	Ni	Co	Mn	
Battery A1	0.50	0.98	0.01	0.40	328
Battery A2	1.00	0.79	0.40	0.10	335
Battery A3	1.00	0.50	0.40	0.40	343
Battery A4	0.01	0.50	0.10	0.40	332
Battery A5	1.00	0.10	0.20	0.01	333
Battery A6	1.00	0.60	0.10	1.00	332
Battery A7	1.00	0.50	0.10	0.40	330
Battery A8	1.00	0.59	0.40	0.01	328
Battery A9	1.00	0.50	0.40	0.10	334
Battery V1	1.00	0.50	0.45	0.05	162
Battery V2	1.00	0.50	0.05	0.45	160
Battery V3	1.00	0.45	0.15	0.40	163
Battery V4	1.00	0.45	0.40	0.15	165
Battery V5	1.00	0.90	0.00	0.10	106
Battery V6	1.00	0.90	0.10	0.00	113
Battery V7	1.00	1.00	0.00	0.00	60

[0023] As shown in Table I, superior cycle characteristics were achieved in composite oxides A1 to A9 shown in structural formula of $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$) in comparison to comparison batteries V1 to V7.

[0024] In test 1 above, the case where vinylene carbonate was used as the 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one of oxygen, sulfur, or nitrogen as a ring structural component, and the number of cycle is likely to be increased when a material other than vinylene carbonate is used, for example, 1,3-propane sultone, sulfolane, butadiene sulfone,

isoxazole, N-methyl morpholine or N-methyl-2-pyrrolidone is used.

[0025] <Test 2> In test 2 shown below, the relationship between the starting raw material of composite oxide used as the positive electrode and the charge-discharge cycle characteristics of the battery was examined.

[0026] To prepare the starting raw material, mixing was performed for lithium hydroxide (LiOH), nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), cobalt hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$) and raw materials shown in Table II below in a mortar in such a manner that the molar ratio of each element of Li:Ni:Co:M (Li, Ni, Co elements other than above) = 1:0.6:0.3:0.1 could be achieved. Furthermore, a heat-treatment was performed for the above-mentioned mixture for 20 hours at a temperature of 750°C, and pulverization was further performed to produce a composite oxide.

[0027] The composite oxide produced above was used as the positive electrode active material, and production of batteries B1 to B12 was performed as in the case of battery A1 above. Then, the cycle test was performed as described above. And the results obtained are shown in Table II below.

[Table II]

Battery	Starting raw material other than LiOH, Ni(OH) ₂ and Co(OH) ₂	Number of Cycles (number)
Battery B1	H ₃ BO ₃	333
Battery B2	Mg(OH) ₂	331
Battery B3	Al(OH) ₃	345
Battery B4	SiO	310
Battery B5	Ca(OH) ₂	328
Battery B6	Ti(OH) ₄	331
Battery B7	V ₂ O ₆	331
Battery B8	FeOOH	342
Battery B9	Cu(OH) ₂	331
Battery B10	ZnO	333
Battery B11	Ga ₂ O ₃	332
Battery B12	MnO ₂	336

[0029] As shown in Table II, excellent cycle characteristics can be achieved when a composite oxide shown in structural formula of $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (Wherein, M is at least one type of element selected from the group consisting of Mn, B, Mg, Al, Ca, Ti, V, Fe, Cu, Zn and Ga, and at the same time, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$) is used.

[0030] In test 2 above, the case where vinylene carbonate was used as the ring structural component, and the number of cycles is likely to be increased when a material other than vinylene carbonate is used, for example, 1,3-propane sultone, sulfolane, butadiene sulfone, isoxazole, N-methyl morpholine or N-methyl-2- pyrrolidone is used.

[0031] <Test 3> In test 3 shown below, the relationship between the type of electrolyte salt and the cycle characteristics of the battery was examined.

[0032] First, as a starting raw material, mixing was performed for LiOH, Ni(OH)₂, Co(OH)₂ and MnO₂ in a mortar in such a manner that a molar ratio of each element of Li:Ni:Co:Mn = 1:0.6:0.3:0.1 was achieved. Furthermore, a heat-treatment was performed for the above-mentioned mixture for 20 hours at a temperature of 750°C, and pulverization was further performed to produce a composite oxide.

[0033] 1.0 moles/l of electrolyte salt was dissolved in a solution comprising equal volumes of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, then, vinylene carbonate was further added to the solution as a heterocyclic compound so as to form 1.5 moles/l for the nonaqueous electrolyte solution and mixing was performed to produce a nonaqueous electrolyte solution.

[0034] The composite oxide and nonaqueous electrolyte solution produced above were used and production of batteries of the present invention C1 to C6 and comparison batteries W1 to W6 was performed as in the case of test 1 above.

[0035] Then, the cycle test was performed as described above. And the results obtained are shown in Table III below.

[Table III]

Battery	Electrolyte salts	Number of cycles (number)
Battery C1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	335
Battery C2	$\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$	322
Battery C3	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	331
Battery C4	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$	320
Battery C5	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2$	320
Battery C6	$\text{LiC}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3$	329
Battery V1	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	287
Battery V2	$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	294
Battery V3	LiPF_6	226
Battery V4	LiBF_4	204
Battery V5	LiClO_4	216
Battery V6	None	197

[0037] As shown in Table III, excellent cycle characteristics were achieved in battery C1 and battery C2. This indicates $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ or $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ can be used effectively as the electrolyte salt.

[0038] Furthermore, cycle characteristics of comparison batteries W1 and W2 wherein $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ or $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ is used are likely to be inferior. In this case, $n=1$ and $m=1$ in the structural formula $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ or $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$. It is hypothesized that the $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ or $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ dissolved the positive electrode aluminum foil used as the current collector and deterioration in the electrode was accelerated.

[0039] <Test 4> In test 4 shown below, the relationship between the type of 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one of oxygen, sulfur, and nitrogen and the cycle characteristic of the battery was examined.

[0040] In this case, the composite oxide produced in test 4 [sic] above was used as the positive

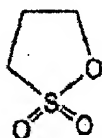
electrode. Furthermore, 1.0 mole/l of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ was dissolved in an equal volume solution of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, and then, a variety of heterocyclic compounds were added to the above-mentioned solution so as to form 1.5 moles/l for the nonaqueous electrolyte solution and mixing was performed to produce a nonaqueous electrolyte solution.

[0041] The composite oxides and nonaqueous electrolyte solution produced as described above was used and production of batteries of the present invention D1 to D7 was performed as in the case of test 1.

[0042] Furthermore, the structural formula of 1,3-propane sultone used as a heterocyclic compound in battery D1 of the present invention is shown as chemical formula 1 below.

[0043]

[Chemical formula 1]



1,3-propane sultone

[0044] Also, the structural formula of sulfolane used as a heterocyclic compound in battery D2 of the present invention is shown as chemical formula 2 below.

[0045]

[Chemical formula 2]

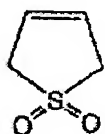


sulfolane

[0046] The structural formula of butadiene sulfone used as a heterocyclic compound in battery D3 of the present invention is shown as chemical formula 3 below.

[0047]

[Chemical formula 3]

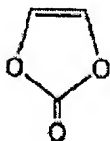


butadiene sulfone

[0048] Furthermore, the structural formula of vinylene carbonate used as a heterocyclic compound in battery D4 of the present invention is shown as chemical formula 4 below.

[0049]

[Chemical formula 4]

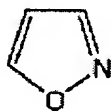


Vinylene carbonate

[0050] The structural formula of isoxazole used as a heterocyclic compound in battery D5 of the present invention is shown as chemical formula 5 below.

[0051]

[Chemical formula 5]

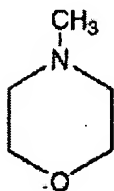


isoxazole

[0052] The structural formula of N-methyl morpholine used as a heterocyclic compound in battery D6 of the present invention is shown as chemical formula 6 below.

[0053]

[Chemical formula 6]

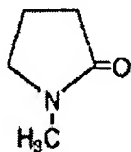


N-methyl morpholine

[0054] Furthermore, the structural formula of N-methyl-2- pyrrolidone used as a heterocyclic compound in battery D7 of the present invention is shown as chemical formula 7 below.

[0055]

[Chemical formula 7]



N-methyl-2-pyrrolidone

[0056] Furthermore, comparison battery X was produced as in the case of battery D1 above without a heterocyclic compound.

[0057] For each battery produced, the above-mentioned cycle test was performed as in the case of test 1. And the results obtained are shown in Table IV. It should be noted that the results for battery C1 transferred from Table III are shown in Table IV as well.

[0058]

[Table IV]

Battery	Heterocyclic compound	Number of cycles (number)
Battery D1	1,3-propane sultone	310
Battery D1	Sulfolane	312
Battery D3	Butadiene sulfone	332
Battery D4 (C1)	Vinylene carbonate	335
Battery D5	Isoxazole	330
Battery D6	N-methyl morpholine	330
Battery D7	N-methyl-2-pyrrolidone	315
Battery X	None	204

[0059] As shown in Table IV, the batteries of the present invention D1 to D7 exhibit far superior cycle characteristics compared to those of comparison battery X. In this case, the 5-member or 6-member heterocyclic compound containing at least one of oxygen, sulfur, or nitrogen and forms a high-quality and stable film over the negative electrode and prevents contact between the negative electrode and solvent molecules, and as a result, decomposition of the electrolyte solution is controlled and reversibility at the time of charge-discharge is increased.

[0060] Furthermore, exceptionally superior cycle characteristics are observed in batteries D3 to D5 containing a heterocyclic compound having an unsaturated bond in the ring structure, and in this case, the film-forming reaction is promoted by the unsaturated bond included in the compound.

[0061] In test 4 above, the case where $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ is used as the positive electrode material, but an increase in the cycle characteristic is observed when a positive electrode having a different composition shown in the structural formula

$\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{Ni}_{1-b-c}\text{O}_2$ (Wherein, $0 \leq a \leq 1.2$, $0.01 \leq b \leq 0.4$, $0.01 \leq c \leq 0.4$ and $0.02 \leq b+c \leq 0.5$, and M is at

least one element selected from the group consisting of Mn, B, Mg, Al, Ca, Ti, V, Fe, Cu, Zn and Ga) is used as well.

[0062] <Test 5> In test 5 shown below, an examination was done to determine a suitable amount of the above-mentioned heterocyclic compound added to the nonaqueous electrolyte solution.

[0063] First, mixing was performed for 1.5 moles/l of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ with an equal volume mixed solvent comprised of ethylene carbonate and dimethyl carbonate to produce a solution. For the above-mentioned solution produced, vinylene carbonate was added as a heterocyclic compound at the concentration shown in Table V and production of a nonaqueous electrolyte solution was performed.

[0064] Production of batteries E1 to E7 was performed with the above-mentioned nonaqueous electrolyte solution produced as in the case of battery A1 above. And furthermore, a comparison battery Y was produced without vinylene carbonate.

[0065] Then, the cycle test was performed for each battery produced as in the case of test 1. The results obtained are shown in Table V below. It should be noted that the results for battery C1 transferred from Table III are shown in Table IV as well.

[0066]

[Table V]

Battery	Amount of vinylene carbonate added (moles/l)	Number of cycles (number)
Battery E1	0.001	312
Battery E2	0.01	324
Battery E3	0.1	318
Battery E4 (C1)	1.5	318
Battery E5	3.0	324
Battery E6	4.0	318
Battery E7	5.0	312
Comparison battery Y	None	175

[0067] As shown in Table V, exceptionally good cycle characteristics were observed for batteries E2 to E5. Based on the results obtained, it is desirable to use 0.01 to 3.0 moles/l of vinylene carbonate for the nonaqueous electrolyte solution. In this case, when the amount of vinylene carbonate is 30 moles/l or above, a reduction in the cycle characteristic is observed, and it is hypothesized that the electrode reaction is inhibited in this case as an excess amount of vinylene carbonate results in decomposition on the positive electrode.

[0068] A separate test further confirmed that the amount of 0.01 to 3.0 moles/l was suitable when a heterocyclic compound other than vinylene carbonate was used.

[0069] <Test 6> In test 6 shown below, an examination was done to determine a suitable amount of the electrolyte salt added to the nonaqueous electrolyte solution.

[0070] First, 1.0 moles/l of vinylene carbonate was dissolved in an equal volume mixed solvent composed of ethylene carbonate and dimethyl carbonate to produce a solution. To the above-mentioned solution, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ was added as an electrolyte salt at the

concentration shown in Table VI and production of a nonaqueous electrolyte solution was achieved.

[0071] Production of batteries F1 to F8 was done with the above-mentioned nonaqueous electrolyte solutions produced as in the case of battery A1 above.

[0072] Then, the cycle test was performed for each battery as in the case of test 1. The results obtained are shown in Table VI below. It should be noted that the results of battery C1, which is F4 of the present invention, and the results of W6 transferred from Table III are shown in Table IV as well.

[0066]

[Table VI]

Battery	Amount of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ (moles/l)	Number of Cycles (number)
Battery F1	0.001	309
Battery F2	0.01	312
Battery F3	0.5	320
Battery F4 (C1)	0.1	329
Battery F5	1.0	335
Battery F6	2.0	320
Battery F7	3.0	313
Battery F8	4.0	305
Comparison battery W6	None	197

[0074] As shown in Table VI, exceptionally good cycle characteristics were observed in batteries F3 to F6. Based on the results obtained, it is desirable to use 0.5 to 1.0 mole of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ for the nonaqueous electrolyte solution.

[0075] In this case also, a separate test further confirmed that the amount of 0.5 to 2.0 moles/l was suitable when $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ was used as an electrolyte.

[0076]

[Effect of the invention] As explained in detail above, the ion conductivity in the electrolyte solution can be increased and deterioration of nonaqueous electrolyte solution caused by decomposition of the solvent in the nonaqueous electrolyte solution can be prevented and a nonaqueous electrolyte solution secondary battery with a good cycle characteristic can be produced when a nonaqueous electrolyte solution secondary battery containing a specific additive and specific electrolyte salt is used, and the contribution of the present invention to industry is significant.